

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-354169

(43)公開日 平成11年(1999)12月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H01M 14/00

H01M 14/00

P

C23C 14/08

C23C 14/08

E

H01L 31/04

H01L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-165840

(22)出願日

平成10年(1998)6月1日

(71)出願人 590000422

ミネソタ マイニング アンド マニユフ  
アクチャリング カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セント ポール, スリーエム センター

(72)発明者 小林 光明

神奈川県相模原市南橋本 3-8-8 住友  
スリーエム株式会社内

(72)発明者 原田 孝

神奈川県相模原市南橋本 3-8-8 住友  
スリーエム株式会社内

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外 4 名)

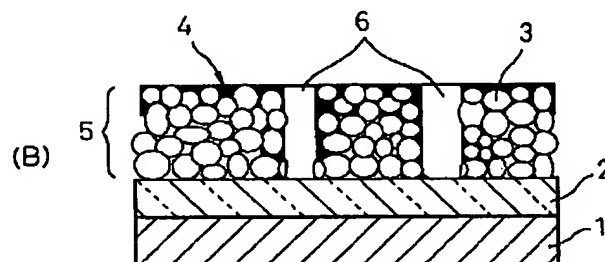
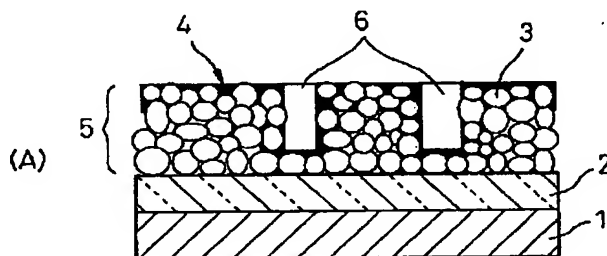
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電池

(57)【要約】

【課題】 大きな分子をできるだけ多く酸化チタンの膜が吸着することができるカソード電極を高い品質をもって備えた光電池を提供すること。

【解決手段】 透明な基板と、前記基板上に配置された透明電極と、前記透明電極上に設けられた酸化チタンの膜と、前記酸化チタンの膜に吸着した増感剤とを有するカソード電極を備える光電池において、その酸化チタンの膜を、径10~400nmの空隙を少なくとも1個有しているように構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明な基板と、前記基板上に配置された透明電極と、前記透明電極上に設けられた酸化チタンの膜と、前記酸化チタンの膜に吸着した増感剤とを有するカソード電極を備える光電池であって、前記酸化チタンの膜が、径 1 0 ~ 4 0 0 nm の空隙を少なくとも 1 個有していることを特徴とする光電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電気化学反応を利用した光電池に関する。特に、本発明は、サブミクロンのオーダーで制御された微細な空隙（本願明細書では、「細孔」ともいう）を有する多孔性の透明な酸化チタン（一般に、「チタニア」とも呼ばれる）の膜がカソード電極の一部を構成している光電池に関する。

## 【0 0 0 2】

【従来の技術】二酸化炭素による地球温暖化を防止するといった近年の環境保護の高まりから、非化石エネルギーを有効に利用することが注目されている。特に太陽光は、有力な非化石エネルギーの一つとして位置づけられている。このような太陽光のエネルギーが有効に利用されるために、通常、制御の比較的容易な電気エネルギーに変換される必要がある。太陽光を電気エネルギーに変換するデバイスとして、いわゆるシリコンの太陽電池が開発されている。また、一方で、例えば米国特許第 5, 3 5 0, 6 6 4 号明細書やネイチャー誌（Vol. 3 5 3, P. 7 3 7, 1 9 9 1 年）に開示されている光電池も、経済性の観点から、最近注目されている。この光電池は、光電気化学反応を利用したものであり、光の吸収の働きと電荷の流れとが一連になっている。

【0 0 0 3】一般に、光電池には、コロイド状のアナターゼ型の酸化チタンの膜が、カソード電極を構成する材料として用いられている。カソード電極は、その典型例を断面で示す図 1 から理解されるように、酸化チタンの膜 1 5 を基板 1 上に透明導電膜 2 を介して設けられた構造になっている。一般に、このときの酸化チタンの膜 1 5 は、酸化チタンの超微粒子 3 を焼結させたものであり、多孔質となって大きな比表面積を有している。また、このような酸化チタンの膜 1 5 には、Heimer, T. A. 等により Inorg. Chem., Vol. 3 5, P. 5 3 1 9, 1 9 9 6 年にも開示されるように、増感剤としての色素 4 が吸着して、可視光の吸収により励起された電子を酸化チタンへ注入し、光電流の増加が図られている。あるいは、V. Shklover 等による Chem. Mater., Vol. 9, P. 4 3 0, 1 9 9 7 年に開示されているように、酸化チタンの膜へのクラックの発生を抑制するため、酸化チタンの膜の作製の際にポリエチレングリコールが水に分散されている。さらに、特開平 8 - 9 9 0 4 1 号公報に開示されているように、ポリエチレングリコールが孔径

の揃った多孔質の酸化チタンの膜を得るために用いられている。すなわち、光触媒としての酸化チタンの膜は、チタンアルコキシドの加水分解によって形成された酸化チタンのゾルをポリエチレングリコールと共に 6 0 0 ~ 7 0 0 °C の温度で加熱及び焼成して得られている。その結果、酸化チタンの膜は、ポリエチレングリコールの分子量及び添加量に応じて、所望の大きさ及び密度の空隙を有する多孔質の酸化チタンの膜になる。

## 【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】上記米国特許第 5, 3 5 0, 6 6 4 号明細書に開示された酸化チタンの膜は、多孔質になって大きな比表面積を有しているからといって、必ずしも増感剤が酸化チタンの膜に吸着しているとは限らない。図 1 に示されているように、基板 1 上の多孔質の酸化チタンの膜 1 5 が非常に緻密な構造を有している場合、増感剤としての一般に大きい色素 4 は酸化チタンの膜 1 5 の表層部だけに吸着し、その膜の内部までは侵入しにくい。その結果、光電気化学反応に関与する増感剤の吸着量に限界が生じ、光電池の性能にも限界を与える。

【0 0 0 5】一方、上述の特開平 8 - 9 9 0 4 1 号公報を参照すると、多孔質の酸化チタンの膜は酸化チタンのゾルの加熱焼成により得ることできると開示されている。しかし、この酸化チタンのゾルの調製は、超微粒子のチタニアの水への懸濁及びチタンアルコキシドの加水分解等という種々の工程を必要とする。また、上記加熱焼成の温度は比較的高温の 6 0 0 ~ 7 0 0 °C であり、電極を構成する酸化チタンの膜以外の構成要素に熱的影響を与え、その品質を低下させるおそれがある。

【0 0 0 6】そこで、本発明は、大きな分子をできるだけ多く酸化チタンの膜が吸着することができるカソード電極を高い品質をもって備えた光電池を提供することを目的とする。

## 【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するためになされたもので、透明な基板と、前記基板上に配置された透明電極と、前記透明電極上に設けられた酸化チタンの膜と、前記酸化チタンの膜に吸着した増感剤とを有するカソード電極を備える光電池であって、前記酸化チタンの膜が、径 1 0 ~ 4 0 0 nm の空隙を少なくとも 1 個有していることを特徴とする光電池にある。

## 【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】以下、本発明を添付の図面を参照しながら実施の形態に関して説明する。なお、以下において参照する図面中、同一又は相当の部分には同一の符号を付与するものとする。図 2 は、本発明の光電池の一実施形態を示した概略構成図である。基本的に、この光電池では、アノード電極とカソード電極とが間隔を置いて容器内に收容されている。容器内には、エチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合溶媒に、テトラプロ

ビルアンモニウムアイオダイドとヨウ素が溶けた酸化還元性をもつ電解質が入っていて、アノード電極及びカソード電極と接している。アノード電極及びカソード電極は、それぞれ、透明なガラス基板上に支持されたITO（インジウム錫酸化物）の透明導電膜を有して構成されている。各電極の透明導電膜は、導線を介して負荷に接続されている。

【0009】カソード電極の透明導電膜上には、可視光に実質的に透明なアナターゼ型の酸化チタンの膜が、少なくとも1個の空隙を有するようにして設けられている。図3は、この酸化チタンの膜の2つの好ましい実施形態を示したものである。図3（A）を参照してこの酸化チタンの膜5を説明すると、この酸化チタンの膜の空隙6は、先に参照して説明した図1に示されるように多孔質であるが緻密な構造を有する従来の酸化チタンの膜のそれよりも大きくなっている。酸化チタンの膜5がこのように大きい空隙6を有していると、従来の酸化チタンの膜よりも、多くの増感剤を吸着させることができる。なお、図3において、参照番号1は基板、2は透明導電膜、3は酸化チタンの超微粒子、そして4は色素である。

【0010】好適には、この酸化チタンの膜に形成される空隙の径の大きさは、約10～400nm以下のサブミクロンのオーダーである。空隙の径の大きさが約10nmより小さいと、増感剤の色素分子よりも小さくなってしまい、酸化チタンの膜の内部への吸着ができなくなる。また、その空隙の径の大きさが約400nmより大きいと、可視光を散乱させてしまい、可視光を増感剤に到達させるにくくなる。すなわち、後者の場合、可視光を吸収できずに光電気化学反応に寄与することができない増感剤が存在するようになる。

【0011】以上に記載のように構成された光電池のカソード電極に、可視光が図1の光電池に矢印で示されるように入射すると、従来の光電池より多くの増感剤が可視光を吸収する。このとき、増感剤は、酸化チタンの伝導帯の最低エネルギーより高いエネルギーを有する電子と、酸化チタンの価電子帯の最低エネルギーよりも低いエネルギーを有する正孔とを従来より多く生成する。それから、そのような電子は酸化チタンの膜へ注入され、また、正孔は電解質に注入される。本実施形態では、注入された電子及び正孔は、従来より多くなっている。したがって、図示の光電池の導線を通る電子の数、すなわち、光電池の電流量は従来のそれよりも増加する。

【0012】また、図3（B）に示されるように、酸化チタンの膜5の空隙6は、その膜を貫くスルーホール形状となっていることが好ましい。このようなスルーホールをもった酸化チタンの膜が複数積層されているとき、塗布された増感剤が空隙を通して各酸化チタン膜に浸入し易く、単一の酸化チタン膜に比べてさらに多くの酸化チタンに吸着される傾向にあると考えられるか

らである。この場合、光電池は、光電流量をスルーホールを有する酸化チタンの膜の数に応じてさらに増加させることができると考えられる。

【0013】上記した実施形態の酸化チタンの膜は、例えば透明電極が予め形成されたガラス基板上に以下に記載するようにして作製される。基本的に、酸化チタンの膜はチタンアルコキシドのアルコール溶液から作製する。このとき、アルコール溶液にはチタンアルコキシドの加水分解を抑制する反応抑制剤を加える。この反応抑制剤は、(i)モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、(ii)ホルムアミド、ジメチルアミド、アセチルアミド等のアミド類、(iii)アセチルアセトン等のジケトン類、又は、(iv)エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類であることが好ましい。さらに、空隙を有する酸化チタンの膜を得るために、2000～20000の分子量を有するポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリエーテル類を上記の溶液に加えることが好ましい。

【0014】このように調製された溶液は、従来のように加水分解することなく、スピンコーティング法、ディップコーティング法又はスプレー法等のコーティング方法によって基板上にコーティングすることができる。この結果、作製工程の短縮化を図ることができる。それから、熱による基板の影響を抑制するために、基板をオープンで従来よりも低い450℃以上600℃未満の温度で焼成するけれども、本発明者らは、このときでも、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンの膜を形成できることを見い出している。さらに、この場合も従来と同様に、溶液中においてポリエーテル類で占められている部分が、ポリエーテル類の焼失により空間を形成することも見い出した。その結果、上述のような低温のプロセスでも、ポリエーテル類の大きさにしたがった所望の空隙を有する酸化チタンの膜、好適にはサブミクロンのオーダーで制御された微細な空隙を有する酸化チタンの膜を得ることができることを見い出した。このようになされる酸化チタンの膜の作製は、電極を構成する酸化チタンの膜以外の構成要素に熱的影響を抑制し、その品質の向上を図ることができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例にしたがって説明するが、本発明はこれに限定されないことはいうまでもない。

#### 実施例1

##### 酸化チタンの膜の作製

まず、表面にITOの透明電極が設けられたガラス基板を用意した。つぎに、100mL（ミリリットル）のエタノールに15gのチタンテトライソプロポキシドを加え、さらに、反応抑制剤として5gのトリエタノールアミンを加えた。つぎに、このエタノール溶液に、分子量

2 0 0 0 のポリエチレングリコールを加えた。このとき、ポリエチレングリコールの添加量を 0. 5 g、0. 7 5 g、そして 1. 0 g に変更し、3 種類のエタノール溶液を調製した。

【0 0 1 6】つぎに、先に用意したガラス基板の上に各エタノール溶液を、従来のように加水分解することなく、スピンコーティング法で膜厚 0. 0 8  $\mu$ m で塗布した。それから、各エタノール溶液を塗布後のガラス基板をオープンに入れて、最終的には従来よりも低い 4 5 0  $^{\circ}$ C の低温でもって加熱及び焼成した。それぞれのガラス

10 基板上に酸化チタンの膜が形成された。

【0 0 1 7】つぎに、このようにして得られた各酸化チタンの膜に空隙（細孔）が形成されているか否かを走査型電子顕微鏡（SEM）で調べた。図 4 には、0. 7 5 g のポリエチレングリコールを加えて作製した酸化チタン膜の構造を SEM で観察した写真が示されている。この写真によれば、酸化チタン膜に空隙が形成されていることが分かる。また、原子間力顕微鏡（AFM）で空隙の大きさを測定すると、平均粒径が 3 0 nm 程度の酸化チタン粒子からなる酸化チタンの膜に、平均細孔径 6 0

20 nm の空隙が形成されていることが確認された。さらに、図示されないが、ポリエチレングリコールの添加量が 0. 5 g 及び 1. 0 g の場合も、空隙の大きさは上記とほぼ同じであることが確認された。さらにまた、同じく図示されないが、AFM による断面の測定結果より、その空隙は酸化チタンの膜を貫通していることが分かった。

【0 0 1 8】つぎに、添加したポリエチレングリコールの量（g）と細孔の表面占有率（%）との関係を調べると、図 5 に示されるように、細孔の表面占有率がポリエチレングリコールの量に比例していることが確認された。また、その結果、従来より低温の焼成プロセスであっても、ポリエチレングリコールの量に応じて、酸化チタンの膜に形成される空隙の数を制御することができることが分かった。

【0 0 1 9】また、光透過特性も調べた。図 6 には、ガラス基板及び透明電極を介して単多孔質で透明な酸化チタンの膜を透過する光の透過スペクトル I が示されている。参考までに、3 0 0 nm に吸収端を持ち可視光領域に透明なガラス（商品名：コーニング 7 0 5 9、コー

40 ニング社から商業的に入手可能）を通る光の透過スペクトル II も示されている。これらの透過スペクトル図から理解されるように、4 5 0 ~ 6 5 0 nm の波長領域で両者は若干異なる透過率を持っているものの、それ以外では実質的に同一な透過スペクトルを有している。したがって、酸化チタンの膜は、光学的に滑らかで、空隙での光の散乱を抑えることができることが確認された。

#### 実施例 2

##### 酸化チタンの膜の作製

実施例 1 で使用したエタノール溶液に、分子量が 2 0 0

0、6 0 0 0 又は 2 0 0 0 0 のポリエチレングリコールを 0. 5 g 添加した以外は、実施例 1 と実質的に同様の方法で、酸化チタンの膜を作製した。

【0 0 2 0】そして、得られた各酸化チタンの膜の空隙の有無を SEM で確認し、また、空隙の大きさを AFM で測定したところ、実施例 1 の場合と同様な結果が得られた。また、添加したポリエチレングリコールの分子量と空隙の大きさ（細孔径）を調べたところ、図 7 に示されるように、空隙の大きさがポリエチレングリコールの分子量に比例していることが確認された。その結果、従来より低温の焼成プロセスであっても、ポリエチレングリコールの分子量で酸化チタンの膜の上の空隙の大きさを制御することができることが分かった。

#### 実施例 3

##### 光電池の作製

まず、アノード電極として使用するため、ITO の透明電極を予め設けられたガラス基板を用意した。また、カソード電極は、実施例 1 の酸化チタンの膜を、増感剤を含む溶液に浸漬して増感剤を吸着させて得た。このとき、増感剤としては、シスー（SCN）<sub>4</sub> - ヒス（2, 2' - ビビリジル - 4, 4' - ジカルボキシレート）ルテニウム（II）で表されるルテニウム錯体を用い、溶媒としては N, N - ジメチルホルムアミド（DMF）を用いた。

【0 0 2 1】つぎに、酸化還元性の電解質を透明な容器に収容した。このとき、電解質としては、8 0 容量%のエチレンカーボネート及び 2 0 容量%のアセトニトリルを混合した溶媒に、0. 5 モルのテトラプロピルアンモニウムアイオダイド及び 0. 0 4 モルのヨウ素が溶けたものを用いた。その後、アノード電極及びカソード電極を電解質を収容した容器の中に間隔をあけて配置し、その電解質に接触させた。アノード電極とカソード電極が対峙する隙間はおよそ 4 0  $\mu$ m であり、その隙間に電解質が注入されることで、光電池が完成した。

【0 0 2 2】このように得られた光電池の性能を光電流量を測定することで評価した。すなわち、得られた光電池に白熱電球を照射して、光電池内を流れる光電流量を測定した。図 8 には、従来のゾルゲル法で作製される緻密な多孔質酸化チタンの膜（上記した）を備えるカソード電極が光電池に用いられた場合の光電流に対しての光電流、すなわち、比電流の量がグラフで示されている。図示のグラフから理解されるように、比電流量は約 2 であった。その結果、酸化チタンの膜に形成される所望の空隙の存在及び大きさが、光電池の性能に非常に寄与することが分かった。

#### 実施例 4

##### 多層酸化チタンの膜を有する光電池の作製

酸化チタンの膜が実施例 3 の場合よりも増感剤を多く吸着させるよう、実施例 1 に記載の操作を繰り返し、2 層及び 5 層の酸化チタンの層からできた透明な酸化チタン

の膜を有するカソード電極を作製した。

【0023】そして、実施例3の光電池のカソード電極を、本例で作製したカソード電極のそれぞれに置き換え、実施例1と同様の測定を行った。本例の場合、図8のグラフに示されるように、酸化チタンの膜の層数に比例して、比電流量が増加していることが分かった。したがって、酸化チタンの膜の層数の増加に応じて、光電気化学反応に寄与する増感剤の吸着する量も増加し、光電池の性能が向上することが明らかとなった。

【0024】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、大きな分子をできるだけ多く酸化チタンの膜が吸着することができるカソード電極を高い品質をもって備えた光電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の光電池の酸化チタンの膜の特徴を示した断面図である。

【図2】本発明の光電池の1実施形態を示した概略構成図である。

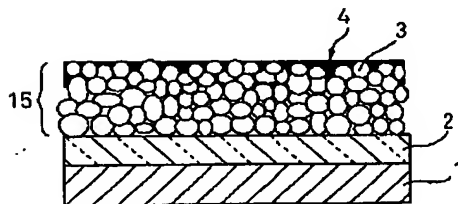
【図3】本発明の光電池の酸化チタンの膜の特徴を示し

10 【図8】多孔質酸化チタンの膜の層数と比電流量の関係を示したグラフである。

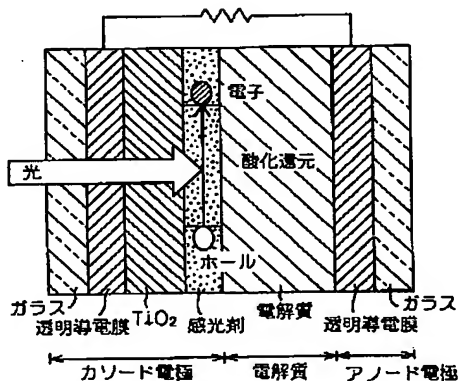
【符号の説明】

- 1…基板
- 2…透明導電膜
- 3…酸化チタンの超微粒子
- 4…色素
- 5…酸化チタンの膜
- 6…空隙
- 15…酸化チタンの膜

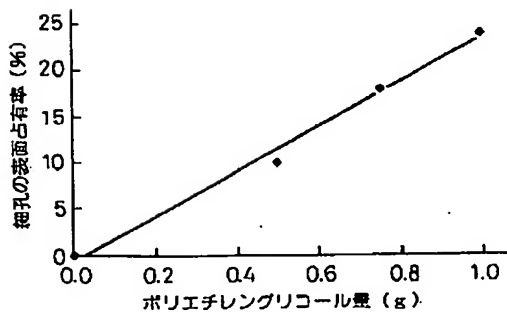
【図1】



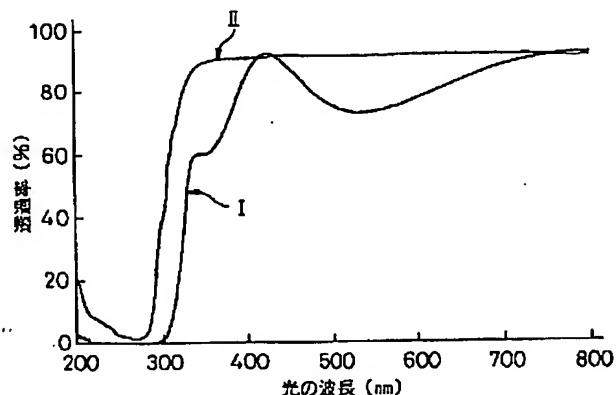
【図2】



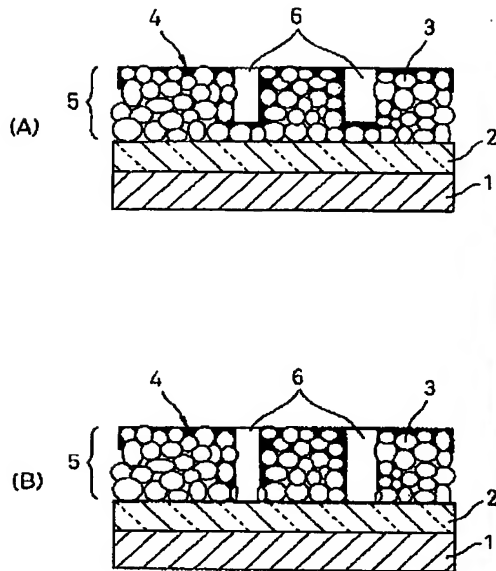
【図5】



【図6】

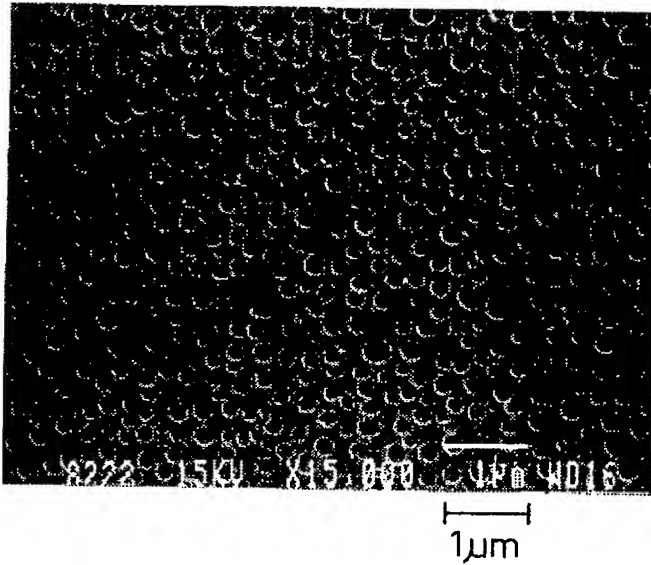


【図 3】

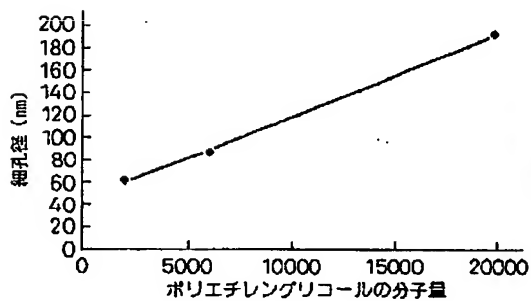


【図 4】

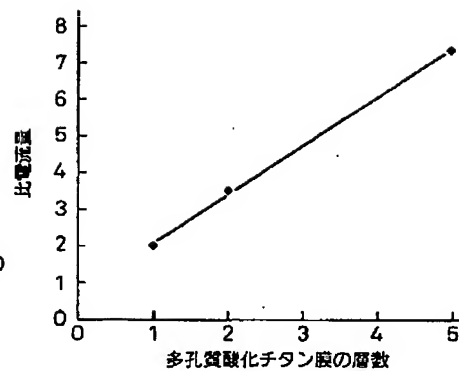
図面代用写真



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 笠井 紀宏

神奈川県相模原市南橋本 3-8-8 住友  
スリーエム株式会社内

(72)発明者 鮎川 洋

神奈川県相模原市南橋本 3-8-8 住友  
スリーエム株式会社内

BEST AVAILABLE COPY